

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-155046

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>H 01 M 2/22  
8/02  
8/12  
8/24

識別記号

Z  
E  
B  
Z  
6821-5H  
9062-5H  
9062-5H  
9062-5H  
9062-5H

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月3日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑮ 発明の名称 積み重ね高温燃料電池の電流伝送構成要素及びその製造方法

⑯ 特 願 平2-290624

⑰ 出 願 平2(1990)10月26日

優先権主張 ⑱ 1989年10月27日 ⑲ スイス(CH) ⑳ 3877/89-7

⑳ 発 明 者 モハメット ナツミー スイス国 5442 フイズリスバツハ ツエルグリシュトラ  
ーセ 30㉑ 出 願 人 アゼア ブラウン ボ スイス国 ツエーハー5401 パーデン ハーゼルシュトラ  
ヴェリ アクチエンゲ ーセ 16  
ゼルシャフト

㉒ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外7名

## 明 細 書

1. 発明の名称 積み重ね高温燃料電池の電流伝送  
構成要素及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ドープ安定化酸化ジルコニウムを基材とした  
固体電解質(1)と、各ケース内で次の燃料電池  
の燃料電極(3)へ導電的に接続している1  
つの燃料電池の酸素電極(2)と、ガス不透過  
性の導電分離板(4)によって燃料(CH<sub>4</sub>)と  
酸素(O<sub>2</sub>)とのキャリアより成る異なるガス状  
媒質を伝導する2つの室に細分化されている電  
極(2、3)間の間隙とより成る隣接して、薄  
い、平板状の積み重ねられた高温燃料電池の間  
に電流を導伝するための電流伝送構成要素であ  
って、

燃料側にニッケルメッキ(5)を支持し、酸  
素側に貴金属メッキ(6)を支持している酸化  
物拡散硬化処理されたニッケル・クローム合金  
より成る分離板(4)が配置され、そのほかに、  
集電体が燃料側と酸素側に配置され、各集電体

が、幾何学的形状を決定し、また少なくとも表  
面領域に高含有量のCrを有する導電性の酸化  
物拡散硬化処理にニッケル合金またはニッケル  
・クローム合金より成り、またThO<sub>2</sub>が最大  
2% (重量)の含有量で分散相して拡散してい  
る支持体(7、10)と、接着面にのみ存在し  
またAuまたはPt金属、あるいは前記金属の  
少なくとも2つの金属の合金より成る多孔性ま  
たは不透過性の貴金属表面層(9、12、13、  
14)と、支持体(7、10)と貴金属表面層  
(9、12、13、14)との間に存在し、ま  
た酸化防止及び拡散障壁として同時に働く導電  
性Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より成る連続層(8)より構成され  
てなる電流伝送構成要素。

(2) 貴金属の表面層(13、14)が厚さ5～  
100μmで完全に連続しかつ不透過性の形態  
で接触面に存在し、またCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層(8)が厚  
さ1～20μmで前記表面層の下に存在してい  
る請求項1に記載の電流伝送構成要素。

(3) 貴金属の表面層(9、12)が厚さ5～150

$\mu\text{m}$ で部分的に連続し、かつ多孔の形態で接触面に存在し、また $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層(8)が厚さ1~20 $\mu\text{m}$ で前記表面層の下に存在している請求項1に記載の電流伝送構成要素。

- (4) 分離板(4)として構成されているか、あるいは、集電体として構成されかつ接触指、あるいは波形帯または線、あるいは線状螺旋、あるいは機物状金属、あるいは羊毛状金属の形をなしており、電極(2、3)及び~~2~~または分離板(4)に最も近くにある点及び突起のみが、貴金属の表面層(9、12、13、14)を備えている請求項1に記載の電流伝送構成要素。
- (5) 最初に、板、帯、または線の形の適切な細粒結晶構造の仕込み材料及び全または半仕上げ加工品からの熱間機械的処理または機械加工により酸化物拡散硬化処理のニッケル合金またはニッケル・クロム合金から支持体(7、10)の製作と、次に、支持体を酸化防止ガスまたは真空中で1,250から1,320℃の温度において0.5~3時間熱処理して耐熱性粗粒構造を生

成する再結晶処理と、ニッケルが使用される場合に厚さ0.5~10 $\mu\text{m}$ の中間Cr層(11)の電気化学的形成と、酸素雰囲気の下で800~900℃の温度において1~24時間熱処理して導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の連続層(8)を生成する培焼と、このようにして電極(2、3)と分離板(4)との接触面に貴金属の表面層(9、12、13、14)を被覆された支持体(7、10)の形成とより成る請求項1に記載の電流伝送構成要素の製造法。

- (6) 多孔性の貴金属表面層(9、12)を付着するために、支持体(7、10)は前記接触面に、バインダーと溶剤に混合した貴金属粉末のペーストまたは懸濁液を刷毛塗り、含浸したフェルトのころがし、または部分浸漬によって薄く塗布され、次に全体が乾燥され、さらに焼結工程において不活性ガスまたは真空中で貴金属の絶対融点の0.7~0.8の温度に置かれ、次に、酸化の雰囲気において800~1,300℃の温度で24時間以上培焼される請求項5に記載の方

法。

- (7) 連続した、多少不透過性の貴金属の表面層(13、14)を付着するために、支持体(7、10)が接触面に電気化学的に薄く被覆され、次に、全体が乾燥され、酸化雰囲気において800~1,300℃で24時間以上培焼される請求項5に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する高温燃料電池に関する。ほかの変換方式と比較して効率が良いので、エネルギーの電気化学的変換とそれに必要な装置は、その重要性が増大しつつある。

本発明は、イオン伝導体としてセラミックの固体電解室を使用している新規開発の電気化学的高温電池に関するもので、本電池は、使用燃料とは実質的に無関係で、スペースを節約した配列を与えることが必要とされている。

限定して言えば、本発明は、安定添加処理した酸化ジルコニウムを基材とした固体電解室を有し、隣接した、薄い、平板状の、積み重ねられたセラミック高温燃料電池の間に電流を伝導するための電流伝送構成要素に関しており、1個の燃料電池の酸化電極は、次の燃料電池の燃料電極へ各ケース内で導電的に接続しており、各電極間の間隙は、ガス不透過性の導電分離板により、燃料( $\text{CH}_4$ )

と酸素 ( $O_2$ ) キャリヤより成る異なるガス状媒質を伝導する2つの室に細分化されている。

さらに、本発明は、電流伝送構成要素の製造法に関する。

#### (先行技術)

セラミック固体電解質より成る高温燃料電池は、多くの出版物により公知である。この種の電池の実際の構成要素は、形状と寸法が非常に多様化している。オーミック電圧降下損失を低くするために、いくつかの試みが、どこにおいても電解質層の厚さを出来るだけ薄くするために行われている。そのほかに、この構成要素の形状と寸法は、必要な端子電圧を得てその電流を比較的低下させるために、複数の電池を電気的に直列接続する可能性に対する要求によって変わる。

フィルタのプレス原理に似ている複数の板状で平坦な燃料電池の積重ね配列の場合、電流は1個の電池の酸素電極から次の電池の燃料電極へ、電池の平面に対し垂直に伝導されなければならない。電極(集電体)と分離板(2極板)とに接続する

電気接続リンクが、必須の構成要素としてこの機能には必要である。

従来からたびたび発表された構成要素は、使用材料、設計と製造、及び長期間における動作の点で、最近の要求に適合しない、公知の燃料電池に使用されている基本構成要素は、コンパクトなスペース節約型装置の構成を困難にしている比較的に複雑な幾何学的形状であることが、一般的特徴である。特に、簡単な製造装置により製作される使用可能な形状では、個々の電池を最適に直列接続することが出来ない。

従って、セラミック高温燃料電池を基材として、構造、電流伝送の基本構成要素、及びその最適な相互配列などの一層の開発、単純化、及び合理化が非常に必要とされる。

次の文書は、先行技術に関連して引用されている。

—オー、アントンセン、ダブリュー、パウカル、及びダブリュー、フィッシャー著、"セラミック電解質を有する高温燃料電池"、ブラウン ボ

フェリ 通信、1966年1月/2月、21～30頁

—US-A-4,692,274

—US-A-4,395,468

—ダブリュー、ジェイ、ドラード及びダブリュー、ジー、パーカー著、"ウェスチングハウスエレクトリック コーポレーション" 固体酸化燃料電池計画の概要、拡大要約、燃料電池技術と応用、国際セミナー、ヘーグ、オランダ、1987年10月26～29日、

—エフ、ジェイ、ローア著、高温燃料電池、固体電解質、1978年、アカデミック プレス社発行、431頁以降、

—デー、シー、フィー他著、モノリシック燃料電池の開発、アーゴン 国立研究所、1986年燃料電池セミナーにおいて提供された報告、1986年10月26～29日、タクソン、アリゾナ州、米国エネルギー省、シカゴ大学。

(発明が解決しようとする課題)

従って、本発明は、隣接している、平板状の積

み重ねられたセラミック燃料電池の間に電流を伝導するための新しい電流伝送構成要素と、それを製作する方法とを提供することであり、一方で、燃料電池とほかの構成要素とを最高温度900℃において良好な電気的接触状態に維持し、他方で、その金属的電気伝導性を確保することが必要である。構成要素は、拡散またはほかの移動作用などの材料転移による逆の変化、あるいは蒸発などによる材料損失がなく、還元、中性、または酸化の雰囲気において使用可能であり、また長期間にわたって良好な安定性を有していなければならない。そのほかに、構成要素は、安価に製作され、再生産可能であり、交換可能でなければならない。

(課題を解決するための手段)

本発明の目的は、燃料側のニッケルメッキと酸素側の貴金属メッキを支持している酸化物拡散硬化処理のニッケル・クロム合金より成る分離板が配置され、さらに、集電体が燃料側と酸素側とに配置されるように、その形状を有し設計が行われている前文に述べた電流伝送構成要素によって

達成される。各集電体は、幾何学的形状を決定し、少なくとも表面領域にCr含有量の高い導電性の酸化物拡散処理ニッケルまたはニッケル・クロム合金より成る支持体と、重量で最高2%の含有量で分散相を呈している $\text{ThO}_2$ と、さらに、接触面だけに存在しており、AuまたはPtの金属あるいは前記金属の少なくとも2種類より成る合金より成っている多孔性または不透透性の貴金属の表面層と、支持体と貴金属表面層との間に介在し、酸化防止層及び拡散障壁として同時に作用する導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ より成る連続層とより構成されている。

さらに、本発明の目的は、板材、帯材、線材の形の適切な細粒組織の材料/準仕上げ製品から加熱機械処理及び/または機械加工を行い、さらに、その加工品を酸化防止ガスまたは真空中で、1,250~1,320℃で0.5~3時間再結晶させて耐熱性粗粒構造を形成し、ニッケルが使用される場合には、0.5~10 $\mu\text{m}$ の厚さの中間Cr層を生成して酸素の雰囲気中で800~900℃にお

いて1~24時間焼いて、導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の連続層を形成することにより、支持体を酸化物拡散硬化処理ニッケルまたはニッケル・クロム合金から製作する最初の工程と、このようにして被覆された支持体に、電極と分離板との接触面に貴金属の表面層を付加する工程とより成る電流伝送構成要素の製造法によって達成される。

#### (実施例)

本発明は、付属図面に関連して考察される際、次の詳細な説明を参照することにより一層よく理解されるようになり、本発明とこれに付随する多くの利点が一層深く容易に認識されるであろう。

図面に関して、同じ参照番号は各図面について同一または相当する部品を示しており、第1図は、螺旋状及び波状で、組込まれて隣接しており、平行で平板状の燃料電池内の両側に配列された集電体と分離板とを通る断面図を示す。高温燃料電池は、安定添加処理の $\text{ZrO}_2$ より成るセラミック固体電解質1と、 $\text{La}/\text{Mn}$ ペロブスカイトより成る正の多孔性の酸素電極2と、 $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$

サーメットより成る負の多孔性燃料電極3とより構成されている。4は耐熱性合金より成るガス不透透性、導電性分離板である。分離板4は、燃料側で、良好な電気的接触を確保している表面層として、特に燃料側集電体と滑り接触のためのニッケルメッキ5を保持している。6は、分離板4の酸素側にある比較的薄い貴金属メッキである。これは、適切にAuまたはPtの金属、あるいは前記貴金属の合金である。7は、燃料側の集電体の支持体(本体)であって、この場合、横方向に圧縮されて傾斜した螺旋形状をなしている。支持体7は、酸化物拡散硬化ニッケル(トリウム拡散、 $\text{Td-Ni}$ )または酸化物拡散硬化 $\text{NiCr}$ 合金(トリウム拡散- $\text{TdNiCr}$ )より成っている。8は、導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ より成る連続層である。9は、燃料側の集電体の接触面における多孔性貴金属の表面層である。10は、酸素側の集電体の支持体(本体)である。この場合、それは曲がりくねった波状の帯材の形状を呈している。支持体10は、酸化物拡散硬化 $\text{Ni}/\text{Cr}$ 合金(トリウ

ム拡散 $\text{NiCr}$ )より成っている。11は、支持体10と $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の層との間に介在するCrの中間層である。12は、集電体の接触面上の多孔性貴金属表面層である。記号CHは、ガス状の燃料で充填した燃料電池の室を一般に表し、記号Oは、ガス状の酸素キャリア(空気)で充填した燃料電池の室を表す。厚さは、縦寸法と比較して非常に誇張して示されている。

第2図は、接触指の形で両側に配置された集電体と、隣接して組み込まれた平行で平板状の燃料電池と共に分離板を通る断面図に関する。実際の燃料電池の参照番号1、2、3は、第1図の参照番号と全く同じである。燃料側にニッケルメッキ5を、酸素側に貴金属メッキ6を付着した導電性分離板4は、同様に、第1図のそれらと基本的に対応する。燃料側の集電体の支持体(本体)7は、この場合、櫛状で、相互にずれた接触指の形状をなしている。支持体7には、Crの中間層11とその上に位置した導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の連続層8が形成されている。支持体7には、一方で燃料電極3

(上側)との接触面に、他方で分離板4(下側)との接触面に、連続した、多少のガス不透過性貴金属表面層13が被着されている。酸素側の集電体の支持体(本体)10は、この場合、電極側と分離板側とへ交互に曲りまたこれに対応する接触指状の突起を有する板の形状をなしている。支持体10には、連続した、多少のガス不透過性貴金属表面層14が、酸素電極3と分離板4との接触面の前記突起の端部領域に被着されている。

#### 代表実施例1

##### 第1図参照

電流伝送構成要素の配列は、次の各部品より構成された。

集電体、燃料側

分離板

集電体、酸素側

実際の燃料電池は、安定化处理  $ZrO_2$  より成る中央に配置された固体電解質1を有する薄く平板状の板と、 $La/Nb$ ペロブスカイトより成る多孔性焼結酸素電極2と、 $Ni/ZrO_2$ ：サーメ

ットより成る同様な多孔性の焼結燃料電極3とより構成された。

燃料側の集電体の支持体(本体)7は、巻線が縦軸に対し僅かに傾斜している比較的あらい螺旋より構成されている。その寸法は次の通りであった。

線の直径 = 0.25 mm

巻線の直径 = 1.2 mm

ピッチ = 0.8 mm

垂直面に対する巻線の傾斜位置 = 約  $35^\circ$

燃料側集電体の支持体に選択された材料は、商品名TD-NiCrの酸化物拡散硬化処理Ni/Cr合金である。その組成は次の通りであった。

Cr = 20% (重量)

$ThO_2$  = 2.0% (重量)

Ni = 残り

初期材料は結晶粒の細かい押出し棒材であって、これは、最初約1000℃においてより細く熱間ロール加工され、次に中間焼鈍により最終直径0.25mmに次第に引き抜かれた。線は螺旋形に巻

かれて、その円筒状の螺旋は、楕円断面が形成されるように約  $35^\circ$  まで平坦に押し圧された。その長軸1.4mmまで、短軸は0.9mmであった。次に、螺旋は、1280℃において1時間、一定温度で再結晶化された。ここで、縦軸に対し傾斜している巻線より成る螺旋の直径上の相対する偏平した側面は、のり付け工程で比較的粗いPt層で被覆された。このために、不均整な状態のペーストは、有機溶剤により希釈された。Pt粉末の粒子の最大さは最大5μmであった。希釈されたペーストは、最初に、350℃において乾燥され、次に0.1の雰囲気中で、1000℃において24時間培焼して金属の状態に変換された。この工程において、導電性 $Cr_2O_3$ より成る連続層8と焼結粒子の粗い結晶構造より成る多孔性貴金属表面層9とが形成された。層8は、約4μmの厚さがあり、表面層9は約30μmの厚さがあった。

ガス不透過性導電分離板4は、商品名MA-754(INCO)の酸化物拡散硬化処理Ni合金であり、次の組成であった。

Cr = 20% (重量)

Al = 0.3% (重量)

Ti = 0.5% (重量)

Fe = 1% (重量)

C = 0.05% (重量)

$Y_2O_3$  = 0.6% (重量)

Ni = 残り

分離板4の支持体材には、厚さ15μmのニッケルメッキ5が電気化学的に燃料側に形成された。酸素側には、厚さ4μmのAu層の形の貴金属メッキ6が同様に電気メッキにより付着された。

酸素側集電体の支持体(本体)10は、次の寸法の正弦曲線状波形帯より成っていた。

厚さ = 0.12 mm

幅 = 2.2 mm

波長 = 3.6 mm

振幅 = 1.2 mm

この選択材料は、次の組成の商品名TD-Niの酸化物拡散硬化処理ニッケル合金であった。

$ThO_2$  = 2.0% (重量)

Ni - 残り

集電体の支持体10は、中間アニール工程のある熱間と冷間のロール加工により製作された細結晶粒の板より打ち抜かれ、波形にプレス加工され、1,300℃の一定温度で1時間再結晶化された。これによって、縦軸方向へ横並びの曲げに対し優れた高温強度が生じた。ここで、支持体10には、3μmの厚さのCr中間層が電気メッキにより両側に形成された。この中間層の大部分は、この全体を空气中で800℃において24時間培焼することによって、導電性Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>より成る連続層8に変換された。この方法で製作され、緑色により容易に識別出来る前記層8は、厚さが約3μmあり、また完全に不透過性であった。ここで、波形の酸素側集電体の波頭には、燃料側集電体の場合と同様に、多孔性貴金属表面層12が接触面に被覆された。熱処理が空气中で行われた後に、この層の厚さは約40μmであった。この多孔性貴金属表面層12は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層8に強固に投着止めされた。

電圧降下は、燃料電池の全電池電圧の数パーセントに過ぎない。

代表実施例2

第2図参照

電流伝送構成要素の配列は、次の各部品より構成された。

集電体、燃料側

分離板

集電体、酸素側

燃料電池自体は、実施例1の同じ構成要素より構成された。

燃料側集電体の支持体(本体)7は、縦方向にほぼU字形状の一連の櫛状の相互にずれた接触指より構成された。その寸法は次の通りであった。

全曲げ長さ - 約5.5mm

全高 - 約1.8mm

幅 - 約1.5mm

厚さ - 約0.15mm

2つの接触指の間の横方向の間隔は2mmで、縦方向の間隔は2.5mmであった。従って、2つの連

ここで、本発明の一連の層に関連して、導電性Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層8の顕著な重要性について特に説明しなければならない。層8は、特に3つの機能を基本的に有している。

- 拡散硬化処理の耐熱合金(TD-Ni)より成る拡散硬化処理の耐熱合金(TD-Ni)より成る支持体10の早期の過度な酸化防止。
- 支持体10と貴金属表面層との間で広い範囲で発生する低抵抗による電流の伝導。
- 貴金属の支持体10への転移防止(表面層12の消耗)及び支持体金属(NiとCr)の貴金属への転移防止(非酸化性還元による表面層12の希薄化と破壊)との障壁。

接触点当たり約40mAの電流が流れて、約2mVの電圧降下が層8で測定された。これは、約50mΩのPt被覆点より低い抵抗に相当した。約1.2mm<sup>2</sup>の面積を有する表面層12と反対電極としての面積の大きいPt針との間の接触点において、約6μVの電圧降下が測定され、これは、約150mΩの接触抵抗と等しかった。これらの

続している櫛の隣接して交差した接触指の間の残りの横方向の遊びは、0.25mmであった。

支持体7の多くの集電体(第2図の上)は、厚さが0.15mmの板から打抜かれて、所定の2重櫛形状にプレス加工された。

燃料側集電体の支持体7に選択された材料は、商品名TD-Niの酸化物拡散硬化処理Ni合金であった。組成は次の通りであった。

ThO<sub>2</sub> = 2.0% (重量)

Ni - 残り

初期材料は、ロール加工と中間焼鈍しにより製作された細結晶粒板より成っており、打抜き加工とプレス加工の後に、所望の形状に変換され、次に1,300℃の一定温度で1時間再結晶処理が行われた。支持体7には、厚さ1μmのCr中間層11が電気化学的に両側に施された。次に、被覆された支持体は、空气中で800℃において10時間培焼され、この工程において、中間層11内のCrが、すべて、導電性Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>かつ連続層8へ転移した。層8は、厚さが約1μmで、

完全に不透過性であった。2重指状の燃料側集電体の僅かに凸状の底面と同様に、この段階で、頭部には、複数の層より成る連続した、多少不透過性の貴金属の表面層13が接触面に電気化学的に形成された。Pdより成るこの表面層13の全体の厚さは、 $20\mu\text{m}$ であった。貴金属表面層13は、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層8に強固に密着した。

ガス不透過性、導電性分離板4は、商品名がTD-NiCrで次の組成より成る酸化拡散硬化処理NiCr合金の厚さ $0.35\text{mm}$ の素板より構成された。

Cr = 20% (重量)

$\text{ThO}_2$  = 2.0% (重量)

Ni = 残り 重量)

分離板4の支持板の材料には、燃料側に厚さ $30\mu\text{m}$ のニッケルメッキ5が電気化学的に形成され、酸素側に厚さ $6\mu\text{m}$ のPd層の形で貴金属層6が同様に形成された。

酸素側の集電体の支持体10は、電極2と分離板4とに向って交互に直角に曲がり、またこれに

対応する接触指状突起を有する板より構成された。寸法は次の通りである。

全曲げ長さ = 約  $8\text{mm}$

全高 = 約  $3\text{mm}$

幅 = 約  $2.0\text{mm}$

厚さ = 約  $0.25\text{mm}$

2つの接触指状突起の間の横方向の間隙は、 $2.6\text{mm}$ で、縦方向の間隙は $5\text{mm}$ であった。従って、隣接して相互に積み重ねられた突起間の残りの横方向の遊びは、 $0.3\text{mm}$ であった。

集電体(第2図の下部に示されている支持体10)は、厚さ $0.25\text{mm}$ の板から打抜かれて、所望の形状にプレス加工された。

酸素側集電体の支持体10に選択された材料は、商品名TD-NiCrの酸化物拡散硬化処理NiCr合金であった。組成は次の通りであった。

Cr = 20% (重量)

$\text{ThO}_2$  = 2.0% (重量)

Ni = 残り

初期材料として使用されたのは、細粒結晶構造

を有し、打抜きとプレス加工により前記形状に変換される板であった。次に、その全体が $1,280^\circ\text{C}$ の一定温度において1時間再結晶処理された。この段階で、集電体は、酸化処理の雰囲気中 $800^\circ\text{C}$ で10時間置かれ、この工程において、導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の約 $2\mu\text{m}$ の厚さの連続層8が形成された。酸素側集電体の接触指状突起の頭部には、連続した、多少不透過性の貴金属表面層14が接触面に形成された。このために、Pdが使用された。表面層13は、厚さが約 $25\mu\text{m}$ であり、導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の層8に完全に密着した。

接触点当り約 $80\text{mA}$ の電流が流れて、約 $3.6\text{mV}$ の電圧降下が層8内で測定された。これは、約 $45\text{m}\Omega$ のPd被覆点以下の抵抗に相当した。約 $0.6\text{cm}^2$ の面積を有する表面層14と反対電極として面積の大きいPt針との間の接触点において、約 $8\text{mV}$ の電圧が測定され、これは、約 $100\text{m}\Omega$ の接触抵抗に相当した。これらの電圧降下は、燃料電池の全電池電圧の数パーセントに過ぎなかった。

本発明は、代表実施例に限定されるものではない。

添加安定したジルコニウムを基材とした固体電解質1を有する、隣接した、薄い平板状の積み重ねられたセラミック高温燃料電池の間の電流を伝導する電流伝送構成要素と、次の燃料電池の燃料電極3へ各ケースで導電的に接続した1つの燃料の酸素電極2と、ガス不透過性、導電性分離板4により燃料( $\text{CH}_4$ )と酸素( $\text{O}_2$ )とのキャリア上より成る異なるガス媒質を伝送する2つの室に細分割された、電極2と3との間の間隙とが、燃料側のニッケルメッキ5と酸素側の貴金属メッキとを支持している酸化物拡散硬化処理ニッケル・クロム合金より成る分離板4と、燃料側と酸素側とに配列され、幾何学的形状を決定し、また導電性であり、 $\text{ThO}_2$ が最大2% (重量)の含有量で分散相をなして存在している酸化物拡散硬化処理ニッケルまたは少なくとも表面領域に高含有量のCrを有するニッケル・クロム合金とより成る支持体7、10と、接触面にのみ存在しAuま

たはPtの金属あるいは前記金属の少なくとも2つの合金より成る多孔性または不透過性の貴金属表面層9、12、13、14と、支持体7、10と貴金属表面層9、12、13、14との間に介在し酸化防止としてまた拡散障壁として同時に働く導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ より成る連続層8とより順次形成されている集電体と、より構成されている。

第1の変形では、貴金属表面層13と14は、厚さが5～100 $\mu\text{m}$ で、完全に連続した不透過の形態をとり、接触面にあり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層8は、厚さが1～20 $\mu\text{m}$ で、その下に形成されている。

第2の変形では、貴金属表面層9と12は、厚さが5～150 $\mu\text{m}$ で、部分的に連続した多孔質の形態をとり、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層8は、厚さが1～20 $\mu\text{m}$ で、その下に形成されている。

さらに、電流伝送構成要素は、分離板4または集電体として構成されており、後者は、接触指または波形の帯あるいは線、螺旋状線、または椎物状あるいは羊毛状金属の形をとり、電極2と3及び/または分離板4に最も接近した状態の点また

は突起には、貴金属表面層9、12、13、14が形成されている。

電流伝送構成要素の製造法は、板、帯、または線の形の適切な結晶粒の仕込み材/半仕上げ加工品から熱間機械的処理及び/または機械加工によって、酸化物拡散硬化処理ニッケルまたはニッケル・クロム合金から最初に製作され、次にその加工物を酸化防止ガスまたは真空中で、1,250～1,300℃の温度において0.5時間から3時間再結晶処理をして、耐熱性粗粒子構造を生成し、ニッケルが使用される場合、それに0.5～10 $\mu\text{m}$ の厚さの中間Cr層11を電気化学的に形成し、酸素の雰囲気中で800～900℃において1～24時間培焼して導電性 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の連続層8を形成し、このようにしてメッキされた支持体7と10には、電極2と3及び分離板4との接触面に貴金属の表面層9、12、13、14を形成せしめることにより成り立っている。

本方法を実行する第1の方式は、多孔性貴金属の表面層9と12を付着するために、支持体7と

10は、その接触面にバインダーと溶剤に混合した貴金属の粉末のペーストまたは懸濁液を刷毛塗り、浸み込ませたフェルトのころがし、あるいは部分的浸漬により薄く塗布され、次に、その全体が乾燥され、さらに焼結工程において不活性ガスまたは真空中で貴金属の絶対融点の0.7～0.8の温度に置かれ、次に酸化雰囲気の下で800～1,100℃の温度において24時間以上培焼される方式である。

本方法を実行する第2の方式は、連続した多少不透過性の貴金属の表面層13と14を付着するため、支持体7と10は、接触面に電気化学的に薄く付着され、次に、全体が乾燥され、酸化雰囲気の下で800～1,800℃の温度において24時間以上培焼される。

隣接する燃料電池間に電流を伝導する電流伝送構成要素の重要な利点は、これらの要素が、実際の電気化学電池の酸素側と燃料側に実質的な変化または改造することなく、実際に使用出来ることであり、すなわち、基本的に、一般に広く使用

出来ることである。

明らかに、本発明の多くの変形と変化は、上記の教示に照して可能である。従って、付属の請求範囲から逸脱することなく、本発明は、ここに特記した以外に、実施されることが理解されるものである。

#### 4.図面の簡単な説明

第1図は、螺旋形と波形で、連結し、隣接した、平行で平板状の燃料電池の両側に配列された集電体を有する分離板を通る断面立面図である。

第2図は、接触指の形状をなし、連結し、隣接した、平行で平板状の燃料電池の両側に配列された集電体を有する分離板を通る断面立面図を示す。

- 1…安定添加処理の $\text{ZrO}_2$ よりなるセラミックス固体電解質、
- 2… $\text{La}/\text{Mn}$ ペロブスカイトよりなる(正の)多孔性の酸素電極、
- 3… $\text{Ni}/\text{ZrO}_2$ サーメットよりなる(負の)多孔性燃料電極、



Fig.1

- 4 ... ガス不透過性、導電性分離板、  
 5 ... ニッケルメッキ、  
 6 ... 貴金属メッキ、  
 7 ... 集電体のキャリア（本体）、  
 8 ... 導電性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の連続層、  
 9 ... 多孔性貴金属の表面層、  
 10 ... 集電体のキャリア（本体）、  
 11 ... Cr からの中間層、  
 12 ... 多孔性貴金属表面層、  
 13、14 ... 多少のガス不透過性貴金属表面層。

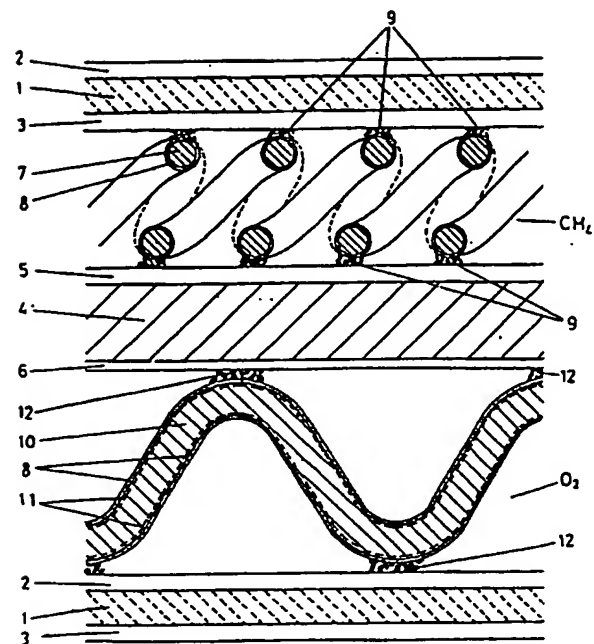


Fig. 2

